```
L1 ANSWER 1 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN AN 2004-183524 [18] WPINDEX DNN N2004-145724 DNC C2004-072832
```

TI Insulating-film etching agent used for wet-etching in semiconductormanufacture, contains phosphoric acid aqueous solution, and water-soluble polymer and/or surfactant as additives.

DC A14 A85 L03 U11

PA (FINE-N) FINE POLYMERS KK; (KISH-N) KISHIMOTO SANGYO CO

CYC 1

PI JP 2003257952 A 20030912 (200418)\* 6 H01L021-308 <--

ADT JP 2003257952 A JP 2002-57481 20020304

PRAI JP 2002-57481 20020304

IC ICM H01L021-308

AB JP2003257952 A UPAB: 20040316

NOVELTY - The insulating-film etching agent contains a phosphoric acid aqueous solution, and water-soluble polymer and/or surfactant as additives.

DETAILED DESCRIPTION - The polymer is polyvinyl-type polymer, preferably polyvinyl pyrrolidone. The surfactant is a cationic surfactant having a fluorinated alkyl group as a hydrophobic portion.

USE - For etching silicon-nitride material and high-dielectric metal oxide (both claimed) during wet-etching in semiconductor-manufacture process.

ADVANTAGE - The insulating-fiber etching agent effectively suppresses silicon surface roughness, and provides high yield when a circuit is micronized.

Dwg.0/0

FS CPI EPI

FA AB

MC CPI: A04-D05A; A04-G01E; A08-S01; A12-E07C; L04-C07C; L04-C12A; L04-C12B EPI: U11-A10

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12)公開特許公報 (A)

## (11)特許出願公開番号 特開2003-257952

(P2003-257952A)(43)公開日 平成15年9月12日(2003.9.12)

(51) Int. Cl. 7 H01L 21/308

識別記号

FΙ

テーマコート (参考)

H01L 21/308

E 5F043

審査請求 未請求 請求項の数12 〇L (全6頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願2002-57481(P2002-57481)

平成14年3月4日(2002.3.4)

(71)出願人 000157887

岸本産業株式会社

大阪府大阪市中央区伏見町三丁目3番7号

(71)出願人 397020283

フアインポリマーズ株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目11番2号

(72)発明者 大串 建

千葉県東葛飾郡関宿町西高野353番地 フ

アインポリマーズ株式会社関宿工場内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】絶縁膜エッチング剤

#### (57) 【要約】

【課題】 ホットリン酸(高温のリン酸水溶液)とほぼ 同じプロセスで行うことができ、Si表面荒れを効果的 に抑制しながらシリコン窒化膜あるいはHigh-k絶縁膜を エッチングできるエッチング剤を市場に提供する。

【構成】 リン酸水溶液に、添加剤として水溶性高分子 および界面活性剤から選択される少なくとも1種を添加 、 した絶縁膜エッチング剤。水溶性高分子としてはポリビ ニルピロリドンが好ましく、界面活性剤としては、カチ オン性界面活性剤またはフッ化アルキル基を疎水部とし て有する界面活性剤が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リン酸水溶液に、添加剤として水溶性高分子および界面活性剤から選択される少なくとも1種の化合物を含有する絶縁膜エッチング剤。

【請求項2】 前記水溶性高分子がポリビニル系高分子である請求項1の絶縁膜エッチング剤。

【請求項3】 前記ポリビニル系高分子がポリビニルピロリドンである請求項2の絶縁膜エッチング剤。

【請求項4】 前記ポリビニルピロリドンの重量平均分 子量が5000以上である請求項3の絶縁膜エッチング 10 剤。

【請求項5】 前記界面活性剤がカチオン性界面活性剤である請求項1の絶縁膜エッチング剤。

【請求項6】 前記界面活性剤がフッ化アルキル基を疎 水部として有する請求項1の絶縁膜エッチング剤。

【請求項7】 前記添加剤の濃度が1質量%以下である 請求項1~6のいずれかの絶縁膜エッチング剤。

【請求項8】 前記添加剤の濃度が0.005質量%以上である請求項1~7のいずれかの絶縁膜エッチング剤。

【請求項9】 前記リン酸水溶液の濃度が40~90質量%である請求項1~8のいずれかの絶縁膜エッチング 割。

【請求項10】 シリコン窒化物のエッチングに利用される請求項1~9のいずれかの絶縁膜エッチング剤。

【請求項11】 SiO.より誘電率の高い金属酸化物のエッチングに利用される請求項1~9のいずれかの絶縁膜エッチング剤。

【請求項12】 前記金属酸化物がAl,O,、ZrO, またはHfO,である請求項11の絶縁膜エッチング剤。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁膜のエッチングに用いられるリン酸水溶液に関し、特に、半導体製造工程におけるウェットエッチング技術に関する。

[0002]

【従来の技術】大規模集積回路(ULSI)を形成する にあたって、トランジスタの高速化・低消費電力化など を目的として、近年、回路の微細化や、それに伴うHigh 40 -kゲート絶縁膜などの新材料の導入が進行している。

【0003】現在、素子間分離構造を形成する際、マスク材としてシリコン窒化膜を使用しており、これをエッチングする際には160℃程度に加温したリン酸水溶液、いわゆる"ホットリン酸"が使用されている。しかし、本プロセスでは、シリコン窒化膜エッチング時に露出したシリコン部分が腐食して荒れる、いわゆるSi表面荒れが生じるため、回路の微細化に伴いSi表面荒れの影響が大きくなってデバイスの歩留まりや信頼性を大きく低下させる可能性があることが問題視されている。

【0004】一方、近年、回路の微細化に伴いゲート絶 縁膜の極薄化が進行しているが、その際生じるゲートリ ーク電流が無視できなくなっている。そこで、現在、ゲ ート絶縁膜に用いているSiO,の代替として、SiO, よりも誘電率が高いA1,O,、ZrO,、HfO,などの いわゆる"High-k材"を用いて、ゲート絶縁膜を形成す るケースが増えてきた。絶縁膜のキャパシタンスは誘電 率に比例し膜厚に反比例するため、High-k材を用いる と、SiO,を用いた場合に比べ電気的な実効膜厚を変 えずに物理膜厚を厚くでき、その結果、リーク電流を少 なくできる。このようなHigh-k絶縁膜はエッチングがし にくく、HF希釈液や上記のホットリン酸でしかエッチ ングできない。しかし、このエッチングの際にHF希釈 液を用いると、エッチング対象ではない箇所のSiO がエッチングされてしまい、一方、ホットリン酸を用い るとSi表面が荒れてしまい問題となっている。

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、ULSI製造プロセスにおいて、さらなる高性能化を目 20 指した微細化や新材料の導入に当たり、シリコン窒化膜のエッチング剤として活用されてきたホットリン酸にも問題が生じてきた。その問題は大きく分けて2つ存在し、1つ目は微細化に伴うシリコン窒化膜エッチングの正確性の向上と同時に問題となるSi表面荒れの問題で、2つ目は新材料としてのHigh-k絶縁膜のエッチングとその際のSi表面荒れである。すなわち、回路微細化時のシリコン窒化膜エッチングやHigh-kゲート絶縁膜エッチングに対しては、Si表面荒れが激しいため、従来技術であるホットリン酸プロセスを適用できなくなって 30 いる。

【0006】そのため、シリコン窒化膜やHigh-k材をエッチングでき、しかもSiに対する表面荒れを防止できるように改良されたホットリン酸が市場より切望されているわけである。そこで、本発明では上記2つの課題を、ホットリン酸とほぼ同じプロセスで行うことができ、Si表面荒れを効果的に抑制しながらシリコン窒化膜あるいはHigh-k絶縁膜をエッチングできるエッチング剤を市場に提供することを目的とする。

[0007]

[0005]

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記 $(1) \sim (12)$ のいずれかの構成により達成される。

- (1) リン酸水溶液に、添加剤として水溶性高分子および界面活性剤から選択される少なくとも1種の化合物を含有する絶縁膜エッチング剤。
- (2) 前記水溶性高分子がポリビニル系高分子である 上記(1)の絶縁膜エッチング剤。
- (3) 前記ポリビニル系高分子がポリビニルピロリドンである上記(2)の絶縁膜エッチング剤。
- (4) 前記ポリビニルピロリドンの重量平均分子量が 5000以上である上記(3)の絶縁膜エッチング剤。

1

A

(5) 前記界面活性剤がカチオン性界面活性剤である 上記(1)の絶縁膜エッチング剤。

(6) 前記界面活性剤がフッ化アルキル基を疎水部として有する上記(1)の絶縁膜エッチング剤。

- (7) 前記添加剤の濃度が1質量%以下である上記
- (1)~(6)のいずれかの絶縁膜エッチング剤。
- (8) 前記添加剤の濃度が0.005質量%以上である上記(1)~(7)のいずれかの絶縁膜エッチング剤。
- (9) 前記リン酸水溶液の濃度が40~90質量%で 10 ある上記(1)~(8)のいずれかの絶縁膜エッチング 剤。
- (10) シリコン窒化物のエッチングに利用される上記(1)~(9)のいずれかの絶縁膜エッチング剤。
- (11) SiO<sub>1</sub>より誘電率の高い金属酸化物のエッチングに利用される上記(1) $\sim$ (9)のいずれかの絶縁膜エッチング剤。
- (12) 前記金属酸化物がAl,O, ZrO, または HfO, である上記(11)の絶縁膜エッチング剤。【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、リン酸水溶液による Si表面荒れを防止するために、Siの表面の性質を利用する。SiはSi-H末端となって存在する場合、表面が疎水性を保っている。そのため、リン酸のような親水性の高い溶媒に疎水部を持つ界面活性剤や水溶性高分子などを少量添加することにより、疎水性表面となっているSi表面にこれら疎水部を持つ分子を選択的に吸着させることができる。このことを利用すれば、Siに対するリン酸分子のアタックを吸着分子により妨げることができ、一方、疎水部をもつ上記の分子が相対的に吸着 30 し難い親水性表面をもつSi窒化膜やHigh-k膜のエッチングは従来どおり行うことができる。

【0009】疎水部をもつこれらの分子に要求される性質は、高濃度のリン酸水溶液中で安定に分散し、160 ℃という高温かつ強酸条件下で長時間分解しないことである。しかし、一般的な界面活性剤や水溶性高分子はそのような条件下では炭化などの分解を受け、安定に存在するとはできない。そこで、このような条件下で安定に溶解状態を保てる化合物として、ポリビニル系の水溶性高分子、カチオン性界面活性剤、フッ化アルキル基、好40ましくはパーフルオロアルキル基を持つ界面活性剤の3種が抽出された。

【0010】まず、ビニル系の水溶性高分子は主鎖がすべて共有結合であるC-C結合で構成されているため、高温かつ強酸条件下でも主鎖が分裂することがなく安定であるが、さらに側鎖にもピロリドン骨格などの安定な官能基でかつ親水性の官能基を有するものが必要である。また、ポリビニルアルコールやポリアクリル酸などの反応性のある官能基を側鎖に有するものや分解を受けやすい芳香環を有するものは好ましくない。以上から、

ビニル系の水溶性高分子としては、ポリビニルピロリドン、水溶性のポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルマレイミドなどが好ましい。

【0011】リン酸水溶液にポリビニルピロリドンを添加する場合、ポリビニルピロリドンの重量平均分子量がエッチング速度およびSi表面荒れに与える影響は小さい。ただし、重量平均分子量が小さすぎると、高温かつ強酸条件下での安定性が低下して本発明の効果が阻害されるため、ポリビニルピロリドンの重量平均分子量は5000以上であることが好ましい。一方、重量平均分子量が大きすぎると、粘度が高く取り扱いにくくなり、また、リン酸水溶液に対する溶解性が減少するため、ポリビニルピロリドンの重量平均分子量は1000万以下であることが好ましい。

【0012】次に、カチオン性の界面活性剤はカチオン 基がリン酸と塩を形成するため、水溶性の官能基が比較 的安定化される。さらに、疎水部が脂肪族であれば、全 体が安定となるので使用が可能となる。このような化合 物としては、4級アンモニウム系のトリメチルラウリル アンモニウムクロライド、テトラプチルアンモニウムク ロライドなどが例として挙げられる。

【0013】最後に、パーフルオロアルキル基を疎水部としてもつ界面活性剤であるが、パーフルオロアルキルの高温での耐酸性の観点から安定であると考えられる。例としては、パーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキル4級アンモニウムなどが挙げられる。なお、パーフルオロアルキル基を疎水部としてもつ界面活性剤におけるパーフルオロアルキル基の炭素数は特に限定されないが、一般に3~12程度である。

【0014】なお、本発明では添加剤を2種以上併用してもよい。

【0015】本発明のエッチング剤は、Siウェーハ上 に形成する大規模集積回路(LSI)やガラス基板上に 形成する液晶用薄膜トランジスタ(TFT)において、 シリコン窒化膜を素子間分離などのパターン形成時のマ スクとして使用した後の除去工程や、High-kゲート絶縁 膜上にゲート電極を形成後に不要となった部分のゲート 絶縁膜を除去する工程に適用される。具体的には、シリ コン窒化膜をSi基板上にCVDにて成膜し、それをフ オトリソグラフィー及びドライエッチングにてパターニ ング後、残ったシリコン窒化膜をマスクにして部分酸化 していわゆる "LOCOS" (local oxidation of sil icon ) 構造を形成するか、あるいは素子分離構造を形 成する際に基板Siをドライエッチングして、いわゆる "STI" (shallow trench isolation ) 構造を形成 するためのSiO,を埋め込む溝を形成するかした後 に、不要となったシリコン窒化膜を除去する工程に本発 明のエッチング剤は用いられる。また、本発明のエッチ ング剤は、Si基板上にHigh-k材を成膜しゲート電極を 50 形成後、不要な部分のHigh-k膜を除去する工程にも適用

することができる。

【0016】なお、本明細書においてHigh-k材とは、 $SiO_1$ より誘電率の高い金属酸化物を意味し、例えば $Al_2O_1$ 、 $ZrO_1$ 、 $HfO_1$ 、 $Ta_1O_2$ 、 $TiO_1$ 、 $La_1$ O<sub>1</sub>が挙げられ、これらのうち本発明が特に有効なのは  $Al_2O_1$ 、 $ZrO_1$ 、 $HfO_1$ である。これらのHigh-k材は、ゲート絶縁膜に用いられる。

【0017】本発明のエッチング剤を使用するための装置は、スプレー式枚葉装置、ディップ式バス装置、スプレー式バッチ装置などのいずれでもよいが、高温を使用 10 するためディップ式バス装置が最も好ましい。

【0018】本発明のエッチング剤において、リン酸濃度は好ましくは40~90質量%、より好ましくは60~85質量%であり、添加剤濃度は好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.005~1質量%、さらに好ましくは0.01~0.2質量%である。リン酸濃度の低下はエッチング剤の沸騰やエッチング速度の低下を招き、リン酸濃度の増大もエッチング速度の低下を招く。添加剤濃度の増大は粘度上昇による取扱い上の問題点やエッチング速度の低下を招き、添加剤濃度の低下はSiの表面荒れの原因ともなりうる。

【0019】なお、本発明のエッチング剤に用いるリン酸は、オルトリン酸(H, PO,)である。

【0020】エッチング処理の際の条件は、エッチング対象物が十分にエッチングでき、かつ、エッチング対象

物以外へのダメージを防げるように適宜設定すればよいが、通常、シリコン窒化膜、High-k膜のいずれに対してもエッチング剤の液温を $100\sim160$  Cとし、処理時間を $1\sim30$  分程度とすることが好ましい。

【0021】エッチング剤による処理後は直接水にてリンスすることが可能であるが、添加剤が基板上に残存することを防ぐため、リンスは15分以上行うことが好ましい。循環式のフィルターラインを有する装置を使用する場合には、本発明のエッチング剤はくり返し使用することが可能であり、その際、エッチング剤中の水分含量を一定に保つことにより安定したエッチング速度を得ることが可能となる。

[0022]

【実施例】以下に実施例を示し、具体的な発明の実施形態を説明する。

【0023】実施例1(添加剤の高温での安定性) 電子工業用グレード85%リン酸水溶液100gに対して、表1に示した添加剤の5%水溶液を1g混合してエッチング剤を調製した。次いで、これらのエッチング剤を予め160℃に設定しておいたオイルバス中にて加温し、5時間そのまま放置した。放置後のエッチング剤の

[0024]

性状を、表1に示す。

【表1】

添加剤濃度 0.05%の 85%リン酸水溶液を 160℃に 5 時間保持したときの安定性

添加剤の分類	添加剂名	160℃、5 時間後 の液の性状	
よりはちょうか よっかはなっか パラ	ポリピニルピロリトン (重量平均分子量=800万)	無色透明	
おりじ ニル系水溶性高分子	ポリヒニルピロリトン (重量平均分子量=20 万)	無色透明	
ガオン性界面活性剤	ラウリルヒ"リシ"ニウムケロライト"	黄色味がかった透明	
	トリメチルラウリルアンモニウムクロライト	無色透明	
/ニオン性界面活性剤	ポリオキシエチレン分枝アルキルエーテル	黄色味がかった透明	
	トゲックへ、ンセンスルネン酸アンモニウム	褐色化	
アニオン性界面活性剤	ト・テ・シルシ・フェニルシ・スルホン酸アンモニウム	不溶物が折出	
	コール酸	褐色化	
パーフルオロアルキル系 界面活性剤	パーフルオロアルキルスルホン酸	無色透明	
溶剤	<b>ク'</b> リセリン	褐色化(飴状・甘い香り)	

【0025】表1に示すように、ポリビニル系の水溶性 高分子であるポリビニルピロリドン、カチオン性界面活 性剤であるトリメチルラウリルアンモニウムクロライ ド、さらにはパーフルオロアルキル基が疎水部となって いるパーフルオロアルキルスルホン酸の3種のいずれか を添加した系のみ無色透明の状態を維持し安定であり、 その他の成分の添加系では着色したり不溶物が析出した りして変質したと考えられる。

【0026】実施例2 (Si表面荒れの抑制効果)

実施例1と同様に85%リン酸水溶液に種々の添加剤を添加して、エッチング剤を調製した。また、HF処理を施すことにより自然酸化膜を除去した(100)P伝導型シリコンチップを用意した。次いで、150℃に加温したエッチング剤にチップを浸漬し、1.5時間後に各チップを取り出し、その表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した。結果を表2に示す。

[0027]

【表2】

8

## 添加剤を含む 85%リン酸水溶液(150°C)中にて 1.5 時間放置した シリコンチップの表面状態の SEM 観察結果

添加剤の分類	添加剤名	添加濃度(%)	SEM 視察結果
添加剤なし	なし、	なし	表面に激しい凹凸
オ゙リピニル系水溶性高分子	ボリヒ"ニルヒ"ロリト"ン	0.05	平坦
	(重量平均分子量=300万)	0.5	平坦
	ポリピニルピロリトン (重量平均分子量=20万)	0.05	平坦
がおと世界面活性剤	ラウリルセ"リシ"ニウムクロライト"	0.05	ウォータマーク
	トリメチルラウリルアンモニウムクロライト	0.05	平坦
ノニオン性界面活性剤	ホリオキシェチレン分枝エーテル	0.05	ウォータマーク
7-1-14 B = 37 14 m	トゲシハヘンセンスルホン酸		
7=オン性界面活性剤	アンモニウム	0.05	ウォータマーク
パーフルオロアルキル系 界面活性剤	パーフルオロアルキルスルオン酸	0.05	平坦

【0028】表2から、リン酸水溶液に水溶性高分子または界面活性剤を添加することにより、Si表面荒れを抑制できることがわかる。また、添加剤としてポリビニルピロリドン、トリメチルラウリルアンモニウムクロライドまたはパーフルオロアルキルスルホン酸を用いた場合には、シリコンチップは平坦な状態を保っており、一20方、その他の添加剤を添加したものではシリコンの一部が酸化されてウォータマークが生成していた。

【0029】表1の結果とあわせて考えると、ポリビニルピロリドン、トリメチルラウリルアンモニウムクロライドおよびパーフルオロアルキルスルホン酸は、高温かつ強酸条件下でも変質しないために、Si表面荒れ防止効果が十分に実現したものと考えられる。

【0030】実施例3(シリコン窒化膜のエッチング)シリコン基板上にシリコン窒化膜を約100mmの厚さで積層したチップを用意し、実施例2と同様に85%リン 30酸水溶液に添加剤を加えたエッチング剤(150℃)に上記チップを10分間浸漬した。その処理前後でのシリコン窒化膜の膜厚を反射率分光測定法にて計測し、得られたシリコン窒化膜の膜べり(エッチング)量を表3に示す。

[0031]

【表3】

添加剤を含む 85%リン酸水溶液 (150℃) に 10 分間浸漬後の シリコン窒化膜の膜べり (エッチンダ) 畳

添加剤	濃度 (%)	エッチング 量 (nm)
なし	なし	23
ボッヒニルヒロリトン	0.5	14
(重量平均分子量=800万)	0.05	23
ポリピニルピロリドン (重量平均分子量=20 万)	0.05	23
トリメチルラウリルアンモニウムクロライト	0.05	17
パーフルオロアルキルスルホン酸	0.05	18

【0032】ポリビニルピロリドン(重量平均分子量=300万)を0.05質量%添加した場合には、エッチング量が添加剤なしのリン酸水溶液と変わらないが、濃度を0.5質量%とするとエッチング量が半減してしまい、大量の添加剤の添加はエッチングを阻害してしまうことがわかる。また、ポリビニルピロリドン、トリメチルラウリルアンモニウムクロライド、パーフルオロアルキルスルホン酸の三者を比較すると、ポリビニルピロリドン以外の2成分では若干エッチング量が低下する傾向が認められた。なお、ポリビニルピロリドンの分子量による影響は小さかった。

【0033】<u>実施例4(High-k材料のエッチング)</u>

(100) P伝導型シリコンウェーハ上に、CVD法によりA1,O,またはHfO,を約5nmの厚さに積層し、これを平面寸法2cm×2cmの正方形にカットして、チップを作製した。このチップを実施例3と同様にリン酸水溶液に添加剤を加えたエッチング剤(150℃)に5分間浸漬した後、取り出した。次いで、エッチング剤を放冷後、エッチング剤中に溶出したA1およびHfの濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)にて定量することで、膜べり(エッチング)量を計算したほか、処理後のチップをSEM観察し、二次電子線の反射具合から表面にこれらの膜が存在するか否かと、シリコン表面に荒れがあるか否かとを調べた。結果を表4にまとめて示す。

40 【0034】 【表4】

г<del>н</del> 2003—2579; 10

## \*\*9ピニルピロリドン 0.05%添加 85%リン酸水溶液(150℃)に 5 分没債後の

#### Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>及びHfO<sub>8</sub>の膜べりと膜表面 SEM 観察結果

		CALLED WATER WITH MANY AND ADDRESS OF
 	ICP-MSの測定値 からの膜べり量	
膜種	(nm)	SEM 観察結果
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	平坦・BareSi と同じ
HfO <sub>2</sub>	5.5	平坦・BareSiと同じ

【0035】表4において、SEM観察結果が「平坦・BareSiと同じ」とあるのは、チップ表面での二次電子線の反射具合がSi表面でのそれと同じであって、かつ、チップ表面に荒れがなく平坦であったという意味である。表4から、ポリビニルピロリドン(重量平均分子量=300万)を0.05質量%の濃度で含むリン酸水溶液を用いてチップを150℃、5分間処理すると、High-k材が全量エッチングされてなくなり、Si表面が露出したと考えられる。しかも、露出したSi表面は、荒れがなく平坦であったことがわかる。

電子工業用グレードの85%リン酸水溶液に、重量平均分子量20万のポリピニルピロリドンをそれぞれ0.001質量%から0.07質量%添加したエッチング剤を10 調製し、125℃、3時間処理後におけるシリコンチップの表面の様子と、処理時間10~30分でのシリコン窒化膜の膜減り量とを測定した。これらの結果を表5に示す。なお、表5には、膜減り量から求めたシリコン窒化膜のエッチングレートを示してある。

[0037]

【表5】

【0036】実施例5

#### ジリン表面荒れの防止およびジョン室化膜エゲング に対する添加剤濃度の影響

添加剂濃度(質量%)	125℃、3 時間浸漬後のシタコンチップ 表面の SEM 観察結果	ジリコン窒化膜 エッチンクレート (A/分)
0.001	表面充れ	
0.005	僅かに表面荒れ	6.8
0.01	平坦	6.6
0.03	平坦	6.5
0.05	平坦	6.7
0.07	平坦	6.4

【0038】表5に示すように、添加剤濃度0.005 質量%でも効果が認められ、0.01質量%以上の添加 濃度であればシリコンチップ表面に荒れが生じなくなる ことがわかった。一方、シリコン窒化膜の膜減り量から 30 計算されたエッチングレートは同じ表5に示すとおり、 添加量0.005質量%から0.07質量%の間でほと んど変化しないことがわかった。

[0039]

【発明の効果】本発明のエッチング剤を用いることにより、シリコン窒化膜のエッチング時やエッチングされ難いHigh-k絶縁膜のエッチング時に一部露出してしまうSi 基板の表面荒れ(腐食)を防止できるので、回路を微細化した場合においても高い歩留まりが達成されるようになる。

### フロントページの続き

(72) 発明者 加門 茂

千葉県東葛飾郡関宿町西高野353番地 ファインボリマーズ株式会社関宿工場内

(72)発明者 金子 紀男

千葉県東葛飾郡関宿町西高野353番地 ファインポリマーズ株式会社関宿工場内

(72)発明者 矢田 隆司

大阪府大阪市中央区伏見町3丁目3番7号 岸本産業株式会社内

(72)発明者 丹羽 康太

東京都中央区日本橋本町4丁目11番2号 岸本産業株式会社内

Fターム(参考) 5F043 AA35 AA37 BB23 BB25 GG10

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
Потикр.

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.